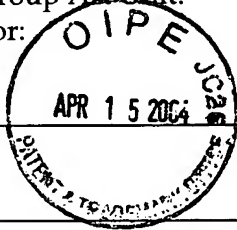

In re Application of:	Dyckman et al.
Serial Number:	10/629189
Filed:	07/29/2003
Examiner:	Not Yet Assigned
Group Art Unit:	1621
For:	METHOD OF PRODUCING CUMENE HYDROPEROXIDE



TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In order to fulfill the requirements for claiming priority of a prior foreign patent application under 35 U.S.C § 119, Applicant hereby submits a certified copy of the original Russian Federation foreign Application No. 2002120653/04 (021637), filed on July 29, 2002, upon which the above-identified patent application is based.

It is respectfully requested that Applicant's claim to the benefit of the filing date of July 29, 2002 be granted under 35 U.S.C § 119.

Respectfully submitted,

Frank A. Smith
Attorney for Applicants
Registration No. 39,375
Customer No. 25743
Telephone No. 413-448-7604

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on 4/13/04, 2004.

Elizabeth A. Thoresen

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)



**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995
Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37

Наш № 20/12-671

“26” ноября 2003 г.

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности (далее – Институт) настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы, реферата и чертежей (если имеются) заявки № 2002120653 на выдачу патента на изобретение, поданной в Институт в июле месяце 29 дня 2002 года (29.07.2002).

Название изобретения:

Способ получения гидроперекиси кумола

Заявитель:

Общество с ограниченной ответственностью
«ПЕТРОФЕНОЛ» (RU)

Действительные авторы:

ДЫКМАН Аркадий Самуилович (RU)
ПИНСОН Виктор Владимирович (RU)
ЗИНЕНКОВ Андрей Владимирович (RU)
Джон В.ФУЛМЕР (US)
ГОРОВИЦ Борис Исаакович (RU)



Заведующий отделом 20

А.Л.Журавлев



Способ получения гидроперекиси кумола

Изобретение относится к области нефтехимического синтеза, а именно, к технологии окисления кумола кислородосодержащим газом (обычно, кислородом воздуха) с образованием гидроперекиси кумола (ГПК), последующее разложение которой в присутствии кислоты дает фенол и ацетон. Указанные превращения лежат в основе промышленной крупнотоннажной технологии.

Известно два основных метода получения гидроперекиси кумола (ГПК) окислением кумола.

Первый – так называемый, «сухой» метод, когда осуществляют жидкофазное окисление чистого кумола в присутствии каталитических количеств веществ основного характера, а именно:

- карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов [Патент США №2613227 (1952), Патент США №2619509 (1952), Патент США №2689936 (1954)],

- бикарбоната натрия [Патент США №2577768 (1951)],
- гидроксида кальция [Патент США №2632774 (1953)],
- оксида бария [Патент США №4153635 (1979)],
- замещенных солей аммония [Патент США №4192952 (1980)] и пр.,

которые в процессе окисления находятся в кумоле в виде взвеси.

Применение веществ основного характера связано со следующими обстоятельствами:

- В процессе окисления кумола, наряду с целевым продуктом – ГПК и двумя основными примесями – ацетофеноном (АЦФ) и диметилфенилкарбинолом (ДМФК) образуются следовые количества органических кислот, в частности, муравьиной.

Наличие в реакционной массе окисления кумола муравьиной кислоты с неизбежностью приводит к кислотно-каталитическому распаду ГПК с образованием фенола и ацетона. Известно, что фенол является мощным ингибитором свободно-радикального процесса окисления алкилароматических углеводородов, в частности, кумола. Таким образом, наличие даже следовых количеств фенола, существенно снижает скорость процесса окисления. Поэтому, процесс окисления кумола стремятся проводить при $\text{pH} \sim 5 \div 7$.

Наиболее очевидным приемом для очистки реакционной массы окисления от кислот служит проведение данного процесса в присутствии веществ основного характера.

Второй метод получения гидроперекиси кумола окислением кумола, так называемый «мокрый» - водозмульсионный, когда окисление идет в трехфазной системе:

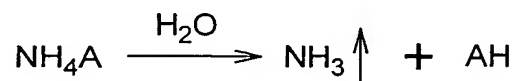
- органической фазы, состоящей из кумола и продуктов его окисления,
- водной, представляющей собой растворы веществ основного характера,
- газовой – кислородосодержащий газ (обычно воздух).

И «сухой» и «мокрый» метод окисления кумола осуществляют в присутствии веществ основного характера.

Вещества основного характера существенно лучше растворяются в воде, чем в углеводородах. Следовательно процесс массообмена в гетерогенных системах «органическая фаза – вода» идет существенно эффективней, чем в системах «органическая фаза – твердая дисперсия». Таким образом, с точки зрения полноты и скорости удаления кислот из системы, «мокрый» способ окисления следует признать существенно более эффективным, чем «сухой».

Настоящее изобретение относится именно к «мокрому» способу окисление кумола.

Известен способ получения ГПК окислением кумола воздухом при повышенной температуре. Окисление проводится в присутствии аммонийных солей органических или угольной кислот, причем используется 0,05-50% водные растворы указанных солей. Указанный способ (авт. св. СССР № 567723, опубл. 09.09.77 г. БИ №29) имеет следующие недостатки, которые вначале рассмотрим на примере применения аммонийных солей органических кислот. В условиях повышенных температур процесса окисления кумола (80-120⁰С) происходит частичное термическое разложение солей по реакции:

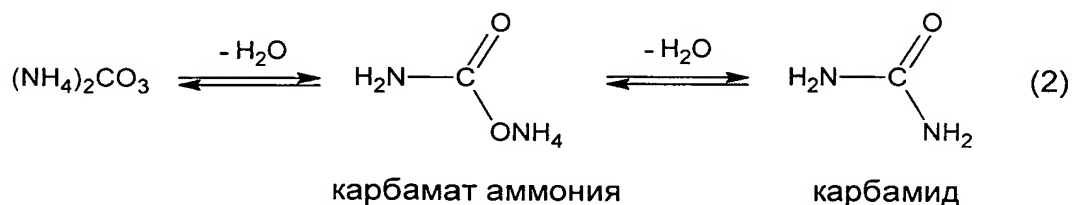
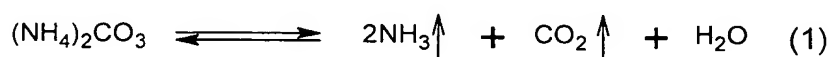


, где A – символ органического аниона,

AH – символ органического аниона соответствующей кислоты.

Так как аммиак обладает существенной летучестью, то в жидкой фазе преимущественно присутствует кислота, которая, тормозит процесс окисления кумола. Кроме того использование аммонийных солей таких достаточно дорогих кислот как этилендиаминтетрауксусная и 1,10-декандикарбоновая экономически нецелесообразно.

При применении в качестве щелочной добавки аммонийной соли угольной кислоты карбоната аммония в условиях повышенных температур происходит распад указанной соли по двум следующим основным механизмам:



Реакция (1) идет преимущественно в водной фазе, а (2) – в органической.

Равновесие в реакции (1) при повышении температуры сдвигается вправо, а при понижении – соответственно влево. Промышленные реакторы окисления кумола снабжены системой конденсации, назначение которой заключается в конденсации паров уносимого кумола и отчасти воды. В процессе конденсации в условиях пониженных температур равновесие реакции (1), как говорилось выше, сдвинуто влево, что обуславливает частичный возврат щелочного агента в реактор окисления кумола. Это обстоятельство положи-

тельно сказывается на показателях процесса. С другой стороны, реакция (2) в конечном итоге приводит к образованию карбамида (мочевины), водные растворы которого имеют существенно меньший pH, чем соответствующие растворы аммиака. Это обстоятельство неизбежно приведет к ухудшению показателей (скорости и селективности) процесса окисления.

Кроме того, указанные соли практически нерастворимы в органических фазах (а именно органическая фаза занимает больший объем раствора). По этой причине соли в значительной степени забивают трубопроводы, откладываются на стенках теплообменного оборудования, что приводит к уменьшению коэффициентов теплоотдачи. В особенности это обстоятельство ухудшает процесс ректификационного концентрирования ГПК, следующий за стадией окисления кумола.

Из описания изобретения (авт. св. №567723) следует, что данный способ относится по существу к «сухому» методу окисления, т.к. количества вносимых водных растворов настолько малы, (например 50% растворов карбоната аммония берется в количестве 0,17 г на 300 г кумола) что вся вода находится в растворенном состоянии.

Известен способ получения гидроперекиси кумола кислородом воздуха в присутствии газообразного аммиака в количестве не менее 0,5% от прореагировавшего кислорода [пат. США № 2632026, (1953)]. Несмотря на хорошие показатели данного способа по конверсии кумола (до 21%) и селективности образования ГПК (до 97,3%) основным недостатком его является очень маленькая скорость окисления.

Указанный способ имеет следующий основной недостаток: при подаче в реактор газообразного аммиака в условиях повышенных температур, большая часть аммиака улетучивается в атмосферу. Все действующие установки синтеза ГПК снабжены узлами дожигания отходящих газов (чаще – термического, реже – каталитического). Это в свою очередь влечет за собой появление окислов азота в отходящих газах, что чрезвычайно ухудшает экологическую обстановку. Кроме того высокие показатели по приведенной в патенте конверсии и селективности достигаются при очень малой скорости окисления кумола (0,6% ГПК в час). Наиболее близкими по технической сущности к предлагаемому является способ получения гидроперекиси кумола путем окисления кумола в воднощелочной эмульсии при температуре 92-107,2⁰С и давлением 5 атм в горизонтальном каскаде реакторов (не менее двух) в две стадии: кумол последовательно проходит через реакторы первой и второй стадий, в каждый из которых подается окислитель (воздух). Для нейтрализации кислот на вторую стадию подается водный раствор карбоната натрия, который в процессе нейтрализации образующихся в процессе кислот, переходит в бикарбонат. Водно-солевой раствор со второй стадии обрабатывается аммиаком или гидроксидом аммония до РН = 10,5-11,5 при этом бикарбонат натрия превращается в смешанную соль – NH_4NaCO_3 . Нейтрализованный раствор подается в реакторы первой стадии в отношении (3,5 – 2,6):1 к подаваемому на окисление кумолу [пат. США № 5767322, 1998г. – прототип].

В патенте США № 5908972, 1999 г. того же заявителя в условиях аналогичных патенту № 5767322 предлагается аммиак подавать в количестве, по

крайней мере, стехиометрическом к количеству образующихся при окислении кумола кислот с контролем образующихся солей, и при РН среды 10,0-12,0, причем аммиак впрыскивается непосредственно в реакторы первой ступени.

Известно, что при окислении кумола наряду с ГПК образуются побочные продукты – диметилфенилкарбинол (ДМФК) и ацетофенон (АФ), количество которых, в конечном итоге, определяет выход товарных продуктов и массу нежелательного отхода производства – фенольной смолы, а также усложняет процесс получения товарных продуктов необходимого качества. Поэтому улучшение селективности окисления кумола при достаточно высокой конверсии (оптимальная концентрация ГПК в потоке, выходящем с узла окисления составляет 25-30%) является важной проблемой повышения эффективности промышленной технологии.

В качестве недостатков способа-прототипа можно отметить также:

- использование разных нейтрализующих растворов для первой и второй стадий окисления, что приводит к усложнению технологической схемы;
- наличие натриевых солей, которые могут отлагаться на стенках теплообменной аппаратуры;
- приводит к уменьшению коэффициентов теплоотдачи.
- кроме того большое количество нейтрализующего водного раствора по отношению к количеству окисляемого кумола (3,5-2,6):1. Обеспечение необходимой производительности установки окисления приводит к увеличению объемов реакторов, по сравнению с «сухим» способом окисления.

Цель настоящего изобретения – увеличение упрощения технологии при сохранении высокой селективности и скорости окисления кумола без ухудшения экологических характеристик процесса.

Указанная цель достигается при проведении процесса непрерывного водноэмульсионного окисления кумола в каскаде проточных реакторов, барботируя воздух через эмульсию «вода-кумол». Процесс проводят при температуре в первом реакторе 120°C с понижением до 80°C – в последнем реакторе, при давлении до 5 ати. В присутствии смеси, состоящей из водного раствора аммиака с концентрацией 0,007-0,5% и водного раствора аммониевой соли (бикарбоната аммония, карбоната аммония, карбомата аммония или их смеси) с концентрацией 0,001-0,5%. Массовое соотношение аммиака : аммонийная соль составляет (1:100):(100:1) предпочтительно (1:10):(10:1). Окислительную шихту подают в низ каждого реактора, а водную фазу – в верх реактора. Органический слой реакционной массы окисления самотеком переливается в емкость, откуда его периодически выгружают. Водную фазу периодически выгружают с низа реактора через вентили в емкость. Газовая фаза, частично конденсируясь в холодильнике, проходит через фильтр с активированным углем, где происходит частичная сорбция кумола, и затем через регулировочные вентили попадает в анализатор кислорода и реометр. Скорость подачи жидких фаз регулируют насосами. Температуру в реакторе задают термостатом (теплоноситель – масло) и измеряют термопарой.

Существенным отличительным признаком предлагаемого водноэмульсионного процесса окисления кумола является проведение процесса с ис-

пользованием смеси, состоящей из водного раствора аммиака с концентрацией 0,001-0,5% мас. и аммонийной соли (бикарбоната аммония, карбоната аммония, карбомата аммония или их смеси) в количестве 0,001-0,5% мас. при массовом соотношении аммиак: аммонийная соль равном (1:100):(100:1) предпочтительно (1:10):(10:1).

Проведение процесса окисления кумола в указанных условиях позволяет при селективности процесса ~94% и более при глубине конверсии до 23% существенно упростить технологию процесса за счет исключения использования нейтрализующих агентов, образующих твердые отложения на теплообменной аппаратуре.

Промышленная применимость предлагаемого способа подтверждается следующими примерами.

ПРИМЕРЫ 1 – 6 .

Основные параметры экспериментов (давление до 5 атм., температура 80-120°C) моделируют условия работы отдельных реакторов реальной заводской установки. Скорость подачи сырья для каждого эксперимента подбиралась так, чтобы прирост концентрации ГПК соответствовал шести реакторной схеме.

Для экспериментов использовался кумол с содержанием основного вещества не менее 99.85 %. Водная фаза приготавливалась из бикарбоната аммония марки «х.ч.» с содержанием аммиака не менее 21.7%.

Окислительная шихта для каждого из экспериментов либо представляла собой чистый товарный кумол (первый реактор, $T = 120^{\circ}\text{C}$), либо в качестве окислительной шихты использовались продукты окисления, полученные в предыдущем эксперименте.

Концентрация ГПК определялась иодометрическим титрованием.

Концентрации АФ и ДМФК определялась методом ГЖХ : хроматограф с ПИД и капиллярной колонкой длиной 25 м., внешний диаметр 0,32 мм., НЖФ - OV-1. $T_{\text{нач}} = 50^{\circ}\text{C}$, подъем температуры $8^{\circ}/_{\text{мин.}}$, $T_{\text{конеч}} = 20^{\circ}\text{C}$. Количественный расчет по внутреннему стандарту – н-пентадекан.

Скорость подачи водной фазы $6-7 \text{ мл}/_{\text{час}}$, скорость подачи окислительной шихты находилась в диапазоне 200-260 мл/час.

Для моделирования работы реальной заводской установки с шестью реакторами выбирают температуры, лежащие в интервале $120-87,8^{\circ}\text{C}$ (см. Табл.1). Для первого реактора ($T=120^{\circ}\text{C}$) окислительная шихта представляет собой чистый товарный кумол ($C_{\text{гпк.0}} = 0,07\%$). Сырьем последующих опытов являются продукты предыдущего эксперимента.

Эксперимент проводят следующим образом: реактор в атмосфере азота заполняют окислительной шихтой и 20 мл водного раствора соли аммония с концентрацией 0,001-0,5% мас., до перелива в емкость и включают обогрев реактора. По достижении необходимой температуры прекращают подачу азота и начинают подавать воздух. Первую пробу органической фазы отбирают через 1 час через сифонную трубку и проводят анализ на содержание ГПК. Еще через час отбирают вторую пробу и т.д.

до тех пор пока концентрация ГПК не достигнет ожидаемого значения. После этого включают насосы и через 12-15 часов на стационарный режим. Водную фазу периодически выгружают с низа реактора каждые 0,5 часа. Органическая фаза непрерывно переливалась в приемную емкость, которую периодически выгружают. После выхода на стационарный режим каждые 3-4 часа отбирают пробы органической фазы для проведения анализа на содержание ГПК (титрованием) и ДМФК и АФ (методом ГЖХ). Таким образом длительность каждого эксперимента составляла от 24 до 72 часов.

Концентрация соли аммония для каждого из опытов подбиралась экспериментально. Было найдено, что для каждого из моделируемых реакторов существует оптимум концентрации, ниже которой скорость реакции окисления заметно падает, а при более высоких концентрациях наблюдается уменьшение селективности.

Полученные данные приведены в Таблице 1.

Т, °С	Концентрация, % мас		С _{гпк.0} , %	С _{гпк} , %	Конверсия кумола, %	Селективность образ. ГПК, %	РН водн. фазы	РН орг. фазы
	аммонийной соли	аммиака						
120,0	0,001	0,005	10,07	6,41	5,23	95,6	6,7	6,2
102,0	0,005	0,007	6,41	11,62	5,01	95,0	6,9	6,3
98,0	0,015	0,005	11,62	17,63	4,76	94,7	7,0	6,9
94,4	0,03	0,05	17,63	22,20	3,80	94,0	7,3	6,4
91,0	0,08	0,02	22,20	24,75	2,48	92,7	7,2	6,3
80,0	0,04	0,08	24,75	28,8	3,40	92,5	7,3	6,3

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения гидроперекиси кумола непрерывным водноэмульсионным окислением кумола при повышенной температуре и давлении в каскаде реакторов в присутствии аммиака, отличающийся тем, что процесс проводят с подачей в каждый реактор окисления смеси водного раствора аммиака с концентрацией 0,001-0,5% и водного раствора аммиачной соли (например, бикарбоната аммония, карбоната аммония, карбамата аммония или их смеси) с концентрацией 0,001-0,5% мас.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре 100-120⁰С в первом реакторе с постепенным понижением до 80-90⁰С в последнем реакторе и давлении до 5 ати.

3. Способ по пп. 1,2, отличающийся тем, что массовое соотношение аммиак: аммонийная соль составляет от 1:100 до 100:1, предпочтительно от 1:10 до 10:1.

РЕФЕРАТ

Способ получения гидроперекиси кумола

Изобретение относится к области нефтехимического синтеза, точнее к способам получения гидроперекиси кумола окислением кумола.

Предложено водно-эмульсионное окисление кумола осуществлять непрерывно в каскаде реакторов при температуре 100-120°C в первом ректоре с постепенным снижением ее до 80-90°C в последнем и давлении до 5 атм. Процесс проводят с подачей в каждый реактор смеси водного раствора аммиака с концентрацией 0.001-0.5% мас. и водного раствора аммиачной соли (или их смеси) с концентрацией 0.001-0.5% мас. при соотношении аммиак : аммонийная соль равном от 1 : 100 до 100 : 1 (преимущественно от 1 : 10 до 10 : 1). Селективность процесса в указанных условиях ~ 94% и выше при глубине конверсии до 23%. Кроме того, упрощается технология процесса, не происходит забивка теплообменной аппаратуры твердыми отложениями.